

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

AA- 1989-104149/198914|
XR- < XRAM> C89-046086|
XR- < XRPX> N89-079333|
TI- Curing curable cpds. with active energy rays - by irradiating with
active energy rays at temp. 10 deg. C below glass transition temp.|
PA- DESOTO INC (DESP); JAPAN SYNTHETIC RUBBER (JAPS)|
NC- 001|
NP- 002|
PN- JP 1051403 A 19890227 JP 87200135 A 19870812 198914 B|
PN- JP 2541997 B2 19961009 JP 87200135 A 19870812 199645|
AN- < LOCAL> JP 87200135 A 19870812; JP 87200135 A 19870812|
AN- < PR> JP 87200135 A 19870812|
FD- JP 1051403 A
FD- JP 2541997 B2 C08F-002/48 Previous Publ. patent JP 1051403|
LA- JP 1051403(7); JP 2541997(6)|
AB- < BASIC> JP 1051403 A

Method comprises irradiating curable cpds. with active energy rays
at a temp. being 10 deg.C lower than the glass transition temp. (Tg) or
m.pt. of curing prods. of the curable cpds. to 10 deg.C higher than the
Tg or m.pt.

USE/ADVANTAGE - The method is suitable for curing of coating
material applied to optical fibre and magnetic recording layer of
magnetic recording media. The curing method forms cured coat film
having excellent weatherproof property adherence to base sheets at high
curing speed. Excess of heat energy generated at the time of
irradiation with active energy rays can be utilised and then energy
cost is reduced.

In an example, 237.3 g of 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate,
0.5g of dibutyl tin dilaurate and 550 g of MEK-cyclohexanone (50:50)
mixt. were heated to 60 deg.C in a flask. Mixt. of 222.4g of
polybutylene adipate, 173.8 g of polyoxyethylene bisphenol A ether,
49.4 g of acrylic acid-added bisphenol A - propylene oxide adduct, 9.6g
of 2-hydroxyethyl acrylate, 6.1g of tetrahydric alcohol cpd. and 500 g
of MEK-cyclohexanone mixt. was added dropwise to the flask and reacted
at 60 deg.C for 8 hrs. Then, mixt. of curable prepolymer and
MEK-cyclohexanone (wt. ratio 40:60) was obtd.

Dwg 0/0|

DE- < TITLE TERMS> CURE; CURE; COMPOUND; ACTIVE; ENERGY; RAY; IRRADIATI
ACTIVE; ENERGY; RAY; TEMPERATURE; DEGREE; BELOW; GLASS; TRANSITION;
TEMPERATURE|

DC- A89; G06; L03; P42|
IC- < MAIN> C08F-002/48|
IC- < ADDITIONAL> B05D-003/06|
MC- < CPI> A11-C02B; A12-E08A; A12-L03A; G02-A05; G02-A05B; L01-F03A1;
L03-B05|
FS- CPI; EngPl||

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2541997号

(45)発行日 平成 8 年(1996)10月 9 日

(24)登録日 平成 8 年(1996) 7 月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/48	MDH		C 0 8 F 2/48	MDH
B 0 5 D 3/06			B 0 5 D 3/06	C

発明の数 1 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭62-200135
(22)出願日 昭和62年(1987) 8 月12日
(65)公開番号 特開平1-51403
(43)公開日 平成 1 年(1989) 2 月27日

(73)特許権者 999999999
ディーエスエム ナムローゼ フェンノ
ートシャップ
オランダ国6411 エルピー ヒーアレン
ヒット オーバールーン 1
(73)特許権者 999999999
日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地 2 丁目11番24号
(72)発明者 宇加地 孝志
東京都中央区築地 2 丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(72)発明者 大田 幸生
東京都中央区築地 2 丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内
(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外 2 名)

審査官 鐘尾 みや子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線による硬化方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】硬化性化合物を活性エネルギー線を照射することにより硬化する際に、硬化物のガラス転移温度が 40～200℃の範囲内にある硬化性化合物の同温度より10℃低い温度から同温度より10℃高い温度の範囲内に該硬化性化合物を保持することを特徴とする硬化性化合物の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、活性エネルギー線による硬化性化合物の硬化方法に関する。さらに詳しくは硬化速度に優れ、基板への密着性能、折曲げ強度に優れ、かつ耐候性能に優れた硬化塗膜を与える活性エネルギー線による硬化性化合物の硬化方法に関する。

【従来の技術】

2

金属、プラスチック、木材、合板、紙などのコーティングに用いられる硬化性化合物を、電子線を始めとする放射線や紫外線などの活性エネルギー線の照射により硬化させる方法は既に知られている。一般にこのような活性エネルギー線の照射によつて硬化し塗膜を形成する材料として、多くの提案がなされているが、その代表的なものとしては、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、ビニリデン基、などを有する化合物が挙げられ、特に最近では不飽和ポリエステル系、および不飽和ウレタン系樹脂などを主成分とした硬化性化合物が多用されている。

これらの硬化性化合物に活性エネルギー線を照射する際、通常、室温のまま特に硬化性化合物の温度を制御せずに行つていたが、硬化性化合物の硬化速度を高めるために、種々の方法が提案されている。

例えば、特開昭50-56425号公報には、光硬化性塗料

を酸素濃度3容量%以下の不活性ガス雰囲気下で光を照射して硬化させることを特徴とする、高速硬化性で、平滑な硬化表面を与えかつ欠陥の少ない硬化塗膜を形成する方法が記載されている。

更に、ピンホールの発生防止および変形の防止のために、紫外線硬化型塗料の塗布に際して、被塗装物および/または該塗料を塗布前に加熱し、塗布し、塗布後急冷して塗料を固定化し、次いで、紫外線を照射する方法が特開昭54-8868号公報に記載されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これまで提案された種々の活性エネルギー線硬化性組成物は、一般にこれらを金属、プラスチック、木材、合板、紙などの被塗装体に塗装し活性エネルギー線によって硬化させた場合、硬化後の塗膜の密着性が劣り、更に加工のための折曲げなどによって塗膜にクラックが発生しやすいという欠点を有していた。これは、活性エネルギー線の照射によって硬化性化合物が瞬間的に硬化するため、硬化後の塗膜に内部応力が発生するためと推察される。

上記特開昭50-56425号公報に記載された方法は、上記欠点に加えて硬化速度を速めるという点では効果を有するものの照射雰囲気の不活性ガスを置換する必要があり、装置が複雑化するという問題がある。加えて、硬化後の塗膜の耐候性能においても十分満足できるものが得られるには至っていない。

また、上記特開昭54-8868号公報に記載された方法はピンホールの発生防止という点では効果があるものの硬化後の塗膜の耐候性能においては満足すべきものが得られないという欠点を有する。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、硬化性化合物を活性エネルギー線を照射することにより硬化する際に、硬化物のガラス転移温度が40℃～200℃の範囲内にある硬化性化合物の、同温度より10℃低い温度から同温度より10℃高い温度の範囲内に該硬化性化合物を保持することを特徴とする硬化性化合物の硬化方法、を提供するものである。

本発明において、ガラス転移温度は硬化性化合物の硬化物（以下、単に「硬化物」という）が非晶性物質の場合または硬化物が結晶性物質であっても、部分的に非晶性である場合に適用される。

本発明において、ガラス転移温度は硬化物の非晶性物質部の膨張率、熱容量、屈折率、拡散係数、誘電率、弾性率等の諸特性の温度係数を測定した場合に、それら諸特性の温度係数の変曲点として定義される温度である。硬化物のガラス転移温度は上記の温度係数を測定することによって得ることができ、簡便には、硬化物の有する弾性率の温度依存性の測定によって得られる損失正接が極大値を示す温度、もしくは示差走査型熱量分析法で硬化物の比熱の温度依存性の測定によって得られる比熱が変曲点を示す温度等を用いることができる。

本発明を適用することのできる硬化性化合物としては、その硬化物のガラス転移温度が40～200℃の範囲内にあるものが挙げられる。

本発明においては、硬化性化合物を硬化させる際に前記ガラス転移温度より10℃低い温度から10℃高い温度範囲（以下、この温度範囲を「特定温度」という）に硬化性化合物を保持したから活性エネルギー線を照射することが必要である。

ここで、ガラス転移温度より10℃を超えて低い温度では、硬化物の耐候性が充分ではなくなり、一方、ガラス転移温度より10℃を超えて高い温度では、硬化性化合物を塗膜とした場合、塗膜の流動性が増し膜厚の制御が困難となるという問題が生じる。

なお、本発明において、硬化物とは、硬化前の硬化性化合物に対する良溶剤で硬化物を抽出した場合、抽出分率が20重量%以下であるものを意味する。

硬化性化合物に活性エネルギー線を照射して硬化させる際に、該硬化性化合物を特定温度に保つ方法としては、（1）あらかじめ該硬化性化合物等または該硬化性化合物を塗布した被塗装体を特定温度に管理された恒温槽の中に置き温度平衡に到達せしめた後に取り出し、速やかに活性エネルギー線を照射し硬化させる方法、

（2）該硬化性化合物または該硬化性化合物を塗布した被塗装体を加熱および冷却装置を備えた平板状およびまたはロール状の熱浴に接触させることによって該硬化性化合物または該硬化性化合物を塗布した被塗装体の温度を特定温度に到達せしめたのち活性エネルギー線を照射して硬化させる方法、（3）活性エネルギー線の照射雰囲気特定温度にコントロールされた恒温の気体、例えば窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスおよび/または空気で置換し、活性エネルギー線照射時に該硬化性化合物等または該硬化性化合物を塗布した被塗装体の温度を特定温度範囲に至らしめる方法等が挙げられるが、必ずしもこれらの方法に限定されるものではない。

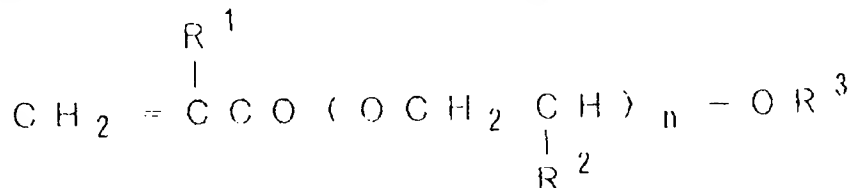
本発明の方法を適用することができ硬化性化合物としては、ヒドロキ、（メタ）アクリロイル基、アリル基、ヒドロキシ基等の活性エネルギー線感受基を有するモノマーおよび低分子化合物を挙げることができる。

前記活性エネルギー線感受基を有する低分子化合物としては、常圧下で150℃以上の沸点を有する単官能もしくは多官能性の（メタ）アクリレート化合物およびビニル化合物等を挙げることができ、以下のものを例示することによってできる。

多官能性化合物 2-ヒドロキ、エチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、デトキシプロピルアクリレート、デトキ、エチルアクリレート、エチルジエチルグリコールアクリレート、ジエチルアクリレート、ジクロキシルアクリレート、ジ

5

シクロペンタシエンアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、メチルトリエチレングリコールアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチルアクリレート等のアクリル系化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ



〔ここで、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は水素原子またはメチル基であり、R³はC₁〜C₁₀のアルキル基またはC₁〜C₁₀のアルキル基を有するアルキルフェニル基であり、nは1〜12の整数である〕で表わされる化合物。

多官能性化合物：トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ジアリルアセレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアレート。

また、前記活性エネルギー線感応基を有するポリホリマーとしては、ウレタン変性（メタ）アクリレート、ポリエステル変性（メタ）アクリレート、エポキシ変性（メタ）アクリレート、アルキド変性（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

本発明において、これらの硬化性化合物は1種または2種以上を併用することができ、2種以上を併用する場合にはその混合物の硬化物のガラス転移温度を適用する。

さらに、後記する添加剤等を含む場合には、硬化性化合物と添加剤との混合物のガラス転移温度を適用する。

本発明の方法は特に活性エネルギー線感応性基を有するポリホリマーおよび活性エネルギー線感応性基を有する化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であって、その硬化物のガラス転移温度が40〜200℃程度の硬化性組成物に好適に適用することができ、この硬化性は、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤、活性エネルギー線増感剤、活性エネルギー線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、有機および無機顔料、可塑剤、界面活性剤およびその他の添加剤等を含んでいてもよい。

本発明において用いられる活性エネルギー線としては、紫外線を始めとして、電子線、γ線、中性子線、β線、X線等を例示することができるが、特に活性エネルギー線の制御および活性エネルギー線照射装置の製造工程への導入の容易さ等の点から紫外線または電子線を用

6

プロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のメタクリル系化合物、トニルビロリドン、ビニルフェノール、アクリルアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン。

および一般式：

いることが好ましい。

活性エネルギー線が紫外線である場合には、硬化性化合物等に光重合開始剤を併用することが好ましく、光重合開始剤としては、

2,2'-ジメトキシ-2-プロピルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、ビスアルデヒド、フルオレイン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロピルプロパン-1-オン、チオキサントン系化合物等があげられる。

これらの光重合開始剤は1種または2種以上を組合わせて用いられる。

合成例1

温度計、攪拌器および還流冷却管を備えたフラスコに、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート237.3g、ジブチルスズシラウレート0.5gおよびメチルエチルケトンとシクロヘキサンの混合溶媒（容量比50:50）550gを仕込んだ。これらの混合物を60℃に加熱したのち、滴下ロートより、系の温度が上昇しない様に注意しながら、ポリプロピルアセレート（日本ポリウレタン社製エポラ4009）222.4g、ポリオキシエチレンヒスツフェノールAエーテル（日本油脂社製OA-350F）173.8g、ヒスツフェノールAのプロピルオキシサイト付加物のアクリル酸付加物（旭電油社製エポキ：エステル3002A）19.4g、2-ヒドロキシエチルアクリレート9.6g、1価アルコール化合物（旭電油社製アデカサドール）6.1gおよびメチルエチルケトンとシクロヘキサンの混合溶媒（容量比50:50）500gを均一に混合したものを滴下し、滴下終了後、60℃で8時間反応させて、硬化性ポリホリマー（1）とメチルエチルケトンとシクロヘキサンの混合物（重量比40:60）を得た。このものについて紫外吸収スペクトルにより系中にイソシアネート基

20

30

40

50

が残存していないことを確認した。

合成例2

温度計、攪拌器および還流冷却管を備えたフラスコに、トルエンジイソシアネート345gおよびジブチルスズジラウレート0.5gを仕込んだ。これらの混合物を60℃に加熱したのち、滴下ロートより、系の温度が上昇しない様に注意しながら、ホリチトラステリンクリコール（三菱化成社製PMG-1000）、661.0gエチル・クリコール41.0gおよびヒドロキシエチルアクリレート153.4gを均一に混合したものを滴下した。さらに合成系の粘度を上げる目的でヒドロピロリト133.3gを系に加えた。滴下終了後、60℃で8時間反応させて、硬化性ポリホリマー（2）のヒドロピロリト混合物（重量比90:10）を得、このものについて、紫外吸収スペクトルにより系中にイソシアネート基が残存していないことを確認した。

合成例3

温度計、攪拌器および還流冷却管を備えたフラスコに、トルエンジイソシアネート120.6g、ジブチルスズジラウレート0.5gおよび希釈モノマーとしてイソボロニルアクリレート158.4gを加えた。

これらの混合物を60℃に加熱したのち、滴下ロートより、系の温度が上昇しない様に注意しながら、ホリチトラステリンクリコール（三菱化成社製PMG-3000）103.9.3gおよびヒドロキシエチルアクリレート40.2gを希釈モノマーであるイソボロニルアクリレート200gに溶解、均一混合したものを滴下した。滴下終了後、60℃で8時間反応させて、硬化性ポリホリマー（3）とイソボロニルアクリレートとの混合物（重量比77:23）を得た。このものについての紫外吸収スペクトルにより系中にイソシアネート基が存在していないことを確認した。

〔実施例1～6、比較例1～3〕

合成例1、2および3に示す方法で合成した活性エネルギー線感応基を有する硬化性ポリホリマー（1）、

（2）および（3）にそれぞれ必要に応じて活性エネルギー線感応基を有する化合物、光重合開始剤、光増感剤を表1に示す割合で配合し、硬化性組成物（A）、

（B）および（C）を得た。

これらの硬化性組成物（A）、（B）および（C）をそれぞれテフロンシート上にキヤストし、溶剤を含むものについては減圧下であらかじめ十分に脱溶剤した後、各硬化性樹脂組成物を室温に保持しながら、それぞれ紫外線または電子線の照射を行ない各組成物を硬化させた。このようにして得た各組成物（A）、（B）および（C）の硬化塗膜をテフロンシート上から剥離し、自動粘弾性測定装置（東洋ボーランドウイン社製）を用いて各組成物の硬化塗膜の損失正接の温度依存性を測定した。測定条件は、至周波数35Hz、昇温速度2℃/分である。各組成物（A）、（B）および（C）の硬化塗膜の損失正接が極大値を示す温度をガラス転移温度とし、表1に示した。

次いで、上記と同様にしてテフロンシート上およびポリエステルフィルム（東レ（株）製「ルミラー75ミクロン」厚）上に硬化性組成物（A）、（B）および（C）をキヤストし、溶剤を含むものについては減圧下であらかじめ十分に脱溶剤し、膜厚50ミクロンの未硬化塗膜を作製した。ついで、それぞれ表2に示す様に照射時の各キヤストフィルムの温度を変えてそれぞれ紫外線または電子線の照射を行ない各組成物を硬化させた。次にあらかじめ実施例1～6および比較例1～3についての各キヤストフィルムは紫外線、電子線等の活性エネルギー線照射雰囲気との温度と同一の温度雰囲気につき各キヤストフィルムの温度と活性エネルギー線照射雰囲気との温度が十分に熱平衡に達していることを白金抵抗体で確認した後、活性エネルギー線を照射した。また、硬化性組成物（A）、（B）および（C）についてそれぞれ活性エネルギー線照射時のキヤストフィルムの温度を変化させた。

この様にして表2に示すように、実施例1～6、比較例1～3に相当する硬化塗膜を得た。

20 「試験例」

実施例1～6および比較例1～3でテフロンシート上に作製したこれらの硬化塗膜については、該硬化塗膜をテフロンシートから剥離した後、ASTM-D750-55Tに準じてウェザオメーターによる耐候性試験を行なった。すなわち、スプレーによる水噴霧を6時間毎に1時間づつ繰り返し100時間後に重合硬化塗膜をとりだし、重合硬化塗膜の着色劣化の度合いをそれぞれ比較した。著しく黄変着色しているものを不適（○）、黄変の着色の程度が軽微なものを適（□）と評価して、表2にその評価結果を示した。

また耐候性試験前後の硬化塗膜の引張弾性率をJIS-K-7113に準じて測定し、耐候性試験前後での引張弾性率の変化が20%未満であるものを耐候性良とし、20%以上であるものを耐候性不良として表2に示した。

さらにポリエステルフィルム上で作製した硬化塗膜については、基板への密着性の良否を判定するためJIS-K-5400に準じて基盤目試験を行なった。基盤目試験の結果は、100個のクロスハッチのうち一つでも剥離したものを基盤密着性不良とし、まったく剥離を示さなかったものを基盤密着性良として表2に示した。また、実施例1～6、比較例1～3で得られた硬化塗膜について表面タックの有無を試験し、表2にその評価結果を示した。

表

1

		樹脂組成物(A)	樹脂組成物(B)	樹脂組成物(C)
配合比 (単位・重量部)	ブレポリマー(1)とメチルエチルケトンとシクロヘキサノンの混合物	100		
	ブレポリマー(2)		48	
	ブレポリマー(3)			48.5
	ビニルピロリドン		9.6	
	イソボロニルアクリレート		19.2	14.6
	トリシクロデカンジイルジメチレンジアクリレート		19.2	
	ウレタンジアクリレート*			33.9
	1-ヒドロキシフェニルケトン			3.0
	ベンゾフェノン		2.0	
	4-ジメチルアミノ安息香酸		2.0	

		樹脂組成物(A)	樹脂組成物(B)	樹脂組成物(C)
硬化条件	活性エネルギー線の種類	電子線	紫外線	紫外線
	活性エネルギー線の照射線量	5Mrads	0.5J/cm ²	0.5J/cm ²
	硬化塗膜のガラス転移温度	61°C	102°C	128°C

註：* ウレタンジアクリレート：
トリレンジイソシアネート1モルに2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルを付加させたもの

表

2

		樹脂組成物	活性エネルギー線の種類	活性エネルギー線の照射線量	活性エネルギー線の照射時の温度	硬化塗膜の耐候性		硬化塗膜の基板密着性 (基盤目試験)	硬化塗膜の表面タック性
						着色劣化	弾性率の変化		
実施例	1	A	電子線	5Mrads	55°C	○	良	良	なし
	2				65°C	○	良	良	〃
	3	B	紫外線	0.5J/cm ²	94°C	○	良	良	〃
	4				110°C	○	良	良	〃
	5	C	紫外線	0.5J/cm ²	120°C	○	良	良	〃
	6				135°C	○	良	良	〃
比較例	1	A	電子線	5Mrads	25°C	×	良	良	あり
	2	B	紫外線	0.5J/cm ²	40°C	×	不良	不良	なし
	3	C	紫外線	0.5J/cm ²	35°C	×	不良	不良	あり

[発明の効果]

本発明は下記の効果を有するものである。

1. 本発明の硬化方法によれば、耐候性能に優れた硬化塗膜を得ることかできる。
2. 本発明の硬化方法によれば、基板への密着性能に優れた硬化塗膜を得ることができる。
3. 本発明の硬化方法によれば、優れた硬化速度を実現

することができる。

4. 本発明の硬化方法によれば、活性エネルギー線照射時に発生する余剰の熱エネルギーを利用することができエネルギーコストを低減することができる。
5. 本発明の硬化方法は光ファイバーのコーティング材の硬化、磁気記録媒体の磁気記録層の硬化などに好適に用いることかできる。

フロントページの続き

(72)発明者 松村 喜雄
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本
合成ゴム株式会社内

(72)発明者 ロバート・イー・アンセル
アメリカ合衆国イリノイ州ホフマン・イ
ーステイツ、カルドウエル・レーン
1440

(56)参考文献 特開 昭51-66323 (J P, A)